

DERWENT-ACC-NO: 1995-016627

DERWENT-WEEK: 199503

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Colour filter of image pick up element - uses  
colouring agent which consists of reaction product of dye  
having anionic group and another dye having cationic  
group

PATENT-ASSIGNEE: SONY CORP[SONY]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0111002 (April 13, 1993)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO          | PUB-DATE         | LANGUAGE |
|-----------------|------------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC  |                  |          |
| JP 06300913 A   | October 28, 1994 | N/A      |
| 005 G02B 005/20 |                  |          |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO         | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        |
|----------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE      |                 |                |
| JP 06300913A   | N/A             | 1993JP-0111002 |
| April 13, 1993 |                 |                |

INT-CL (IPC): G02B005/20, H01L027/14 , H04N009/07

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06300913A

BASIC-ABSTRACT:

The colour filter of an image pick up element is made up of photosensitive resin. This photosensitive resin contains a colouring agent which is made up of a reaction product of two different dyes. One of this dye consists of an anion group while the other dye consists of a cation group.

ADVANTAGE - Enables variation in thickness of colour filter. Makes use of only affiliated dyes. Obtains fixed colour image using pick up element. Improves solubility and heat proof quality of colouring agent.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COLOUR FILTER IMAGE PICK UP ELEMENT COLOUR AGENT CONSIST  
REACT

PRODUCT DYE ANION GROUP DYE CATION GROUP

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P81 U13 U14 W04

CPI-CODES: A12-E11; A12-L02B2; A12-L03D; G06-D06; L03-G02; L04-C12;  
L04-E03A;

EPI-CODES: U13-A01X; U14-H01F; W04-M01B5; W04-M01C3A; W04-M01C3E;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; P0000

Polymer Index [1.2]

017 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B5243\*R B4740 ; Q9999 Q7567 ;  
Q9999

Q8355 Q8264 ; Q9999 Q7512 ; ND01 ; ND00

Polymer Index [1.3]

017 ; A999 A099 A077 ; A999 A102 A077 ; K9632 K9621 ; K9643 K9621  
; B9999 B3510\*R B3372 ; B9999 B4682 B4568

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-007286

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-013208

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-300913

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

|                              |       |         |                |        |
|------------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup>     | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I            | 技術表示箇所 |
| G 0 2 B 5/20                 | 1 0 1 | 8507-2K |                |        |
| H 0 1 L 27/14                |       |         |                |        |
| H 0 4 N 9/07                 | D     | 9187-5C | H 0 1 L 27/ 14 | D      |
|                              |       | 7210-4M |                |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) |       |         |                |        |

(21)出願番号 特願平5-111002

(22)出願日 平成5年(1993)4月13日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 円道 博毅

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 弁理士 船橋 國則

(54)【発明の名称】 カラーフィルタ

(57)【要約】

【目的】 固体撮像素子等の微細なパターン formation が要求されるカラーフィルタの、カラーレジスト法による製造を実現する。

【構成】 カラーフィルタは、アニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との反応生成物よりなる着色剤を感光性樹脂に含有させたものである。また、上記カラーフィルタは、アニオン基を有する染料とその染料と同系色のカチオン基を有する染料とを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との反応生成物よりなる着色剤を感光性樹脂に含有させたことを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項2】 前記アニオン基を有する染料と前記カチオン基を有する染料とは同系色であることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーフィルタに関し、特に固体撮像素子等に用いられる微細パターンの形成が要求されるカラーフィルタに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】固体撮像素子は、Magenta, Yellow, Cyan等の各色に着色されたパターンをフォトダイオード上に精度良く配置することで、解像度の高いフルカラー画像を得ている。近年では、上記固体撮像素子等に用いられる様な微細パターンの形成が要求されるカラーフィルタの製造に、工程が簡略化でき色調のコントロールも容易なカラーレジスト法を適用することが検討されている。

【0003】カラーレジスト法は、予め着色剤を含有する感光性樹脂いわゆるカラーレジストで形成したパターンを、そのままカラーフィルタとして用いる方法である。この方法においては、各色毎に繰り返すパターンニング工程とパターニング工程との間に熱硬化処理を行うことによって、既に形成されたパターンの変形や色素の溶出を防止している。したがって、カラーレジストの着色剤には耐熱性が要求される。

【0004】上記着色剤としては、染料または顔料の使用が考えられるが、耐熱性の点から顔料が多用されている。しかし、顔料は感光性樹脂中に分散させて用いられる。このため、粒子径の大きな顔料を分散させたものでは、例えばパターン形成時の露光光が散乱を起こして解像度が低下する。したがって、固体撮像素子のように微細なパターンの形成が要求される用途には適さない。

【0005】そこで、微細パターンが要求され且つ種々の分光特性が求められる固体撮像素子用のカラーフィルタの製造では、着色剤に染料を用いたカラーレジストの実用化が求められている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、着色剤に染料を用いたカラーレジスト法には、以下の様な課題がある。すなわち、カラーレジストに用いる染料には、耐熱性と感光性樹脂に使用される有機溶剤への溶解性が要求される。しかし、有機溶剤に対する溶解性の良い染料ほど、概して耐熱性が悪い傾向にあり、有機溶剤に対する溶解性と耐熱性とを兼ね備えた染料を見出すことは困難である。

【0007】そこで、有機溶剤への溶解性を増すと共に耐熱性を向上させるために、アニオン系染料とカチオン系界面活性剤との塩を着色剤として用いたカラーフィルタが提案されている。一般に、アニオン系染料のスルホン酸ナトリウム基( $-SO_3Na$ )を有機アミンの塩に変えることによって、酸性染料の有機溶剤への溶解性が増すことが知られている。上記の着色剤では、アニオン系染料のスルホン酸ナトリウム基をカチオン系界面活性剤の母体の塩に変えることによって、有機溶剤へのアニオン系染料の溶解性を増すと共に分子量を大きくして耐熱性を向上させている。

【0008】しかし、上記の着色剤は分子量が大きいために着色力が弱くなり、規定の分光特性を得るためには着色剤の添加量が増大する。これによってカラーフィルタの膜厚が厚くなり、微細化を妨げる要因となっている。

【0009】そこで、本発明はカラーレジスト法によって固体撮像素子等の微細なパターンの形成が可能なカラーフィルタを提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のカラーフィルタはアニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との反応生成物よりなる着色剤を感光性樹脂に含有させたものである。また、上記カラーフィルタは、アニオン基を有する染料と当該染料と同系色のカチオン基を有する染料とを用いる。

## 【0011】

【作用】上記のカラーフィルタでは、着色剤として染料を用いているが、アニオン基を有する染料をカチオン基を有する染料との反応生成物にして用いているため、着色剤の有機溶剤への溶解性が向上する。また、染料を反応生成物にして用いることによって分子量が増加するため、着色剤の耐熱性が向上する。しかも、着色剤は染料と染料との反応生成物であるため着色力が維持され、規定の分光特性を得るための着色剤の添加量が抑えられる。また、同系色の染料を用いたものでは、Magenta, Yellow, Cyanのカラーフィルタの基本となる各色が得られる。

## 【0012】

【実施例】以下、本発明の一実施例を、固体撮像素子が形成されたウエハ上に、カラーレジスト法にてカラーフィルタを形成する場合を例に取って説明する。

【0013】先ず、カラーフィルタの着色剤には、アニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との反応生成物を用いる。表1に、各色素毎のアニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との組合せの一例を示す。

## 【表1】

3

4

| 色素      | アニオン基を有する染料           |          | カチオン基を有する染料           |        |
|---------|-----------------------|----------|-----------------------|--------|
|         | カラーインデックス             | 波長(nm)   | カラーインデックス             | 波長(nm) |
| Red     | C. I. Acid Red 114    | 515      | C. I. Basic Orange 22 | 485    |
| Green   | C. I. Acid Green 16   | 634      | C. I. Basic Yellow 32 | 430    |
| Blue    | C. I. Direct Blue 86  | 610      | C. I. Basic Violet 28 | 596    |
| Cyan    | C. I. Direct Blue 86  | 610      | C. I. Basic Blue 1    | 632    |
| Magenta | C. I. Acid Red 274    | 560, 528 | C. I. Basic Red 13    | 523    |
| Yellow  | C. I. Acid Yellow 141 | 430      | C. I. Basic Yellow 32 | 430    |
| Black   | C. I. Acid Black 26   | 605      | C. I. Basic Black 2   | 596    |

尚、上記表1において各染料名はカラーインデックスで示した。

【0014】上記各色素の内 Magenta, Yellow, Cyanの各色素の着色剤においては、アニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料とは互いに同系色のものを組み合わせる。ここで、同系色とは、Yellow色素において350～500nmの間に吸収波長のピークを持つものであり、Magenta色素において500～600nmの間に吸収波長のピークを持つものであり、Cyan色素において600～750nmの間に吸収波長のピークを持つものである。

【0015】上記の着色剤は、上記表1で示した組合せの染料の反応生成物であるが、それぞれの染料の水溶液を混合することにより、容易にこれらの反応生成物を得\*

ることができる。水溶液のpHは、中性～弱酸性が好ましく例えば酢酸等の添加によって調節する。また、必要に応じて中性塩の添加及び加熱を行う。

【0016】次に、上記の様にして得たアニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との反応生成物を着色剤として用い、カラーレジスト法にてカラーフィルタを製造する場合を説明する。

【0017】先ず、感光性樹脂を上記の着色剤によって予め着色したカラーレジストの溶液を用意する。表2に、上記カラーレジストの溶液を構成する感光性樹脂の各要素、着色剤及びこれらの各要素を溶解して溶液にする有機溶剤の一例と各構成要素の割合を示す。

【表2】

| 要 素       | 物 質 名                          | 部 数     |
|-----------|--------------------------------|---------|
| バインダーポリマー | スチレン／無水マレイン酸の共重合物              | 1 0 0 部 |
| モ ノ マ ー   | ペンタエリスリトールトリアクリレート             | 1 0 0 部 |
| 光重合開始剤    | 2, 4 - ジエチルチオキサントン             | 1 0 部   |
| 光重合促進剤    | p - ジメチルアミノ安息香酸エチル             | 5 部     |
| 密着改善剤     | γ - (メタクリロキシプロピル)<br>トリメトキシシラン | 0. 2 部  |
| 着 色 剤     | 表 1 に示す各色素                     | 6 0 部   |
| 有 機 溶 剤   | シクロヘキサノン                       | 8 0 0 部 |

【0018】上記組成で各要素を有機溶剤に溶解したカラーレジストの溶液を、表1のMagenta, Yellow, Cyanの各色素毎に用意する。

【0019】そして、固体撮像素子が形成されたウエハの表面に熱硬化性アクリル樹脂からなる平坦化層を形成した後、平坦化層の上面にMagenta色素で着色されたカラーレジストの溶液を回転塗布する。次いで、プリベークの後、i 線ステッパでカラーレジストにパターン露光を行う。その後、炭酸ナトリウムの水溶液で現像処理を行い、Magentaフィルタを形成する。そして、形成したMagentaフィルタの熱変形と色素の溶出を防ぐために、熱硬化処理を行う。この熱硬化処理は、例えばホットプレートでウエハを加熱しながら紫外線を照射することによって行う。

【0020】次に、Magentaフィルタが形成されたウエハの表面に、上記と同様にしてYellowフィルタの形成とその熱硬化処理を行う。さらに、MagentaフィルタとYellowフィルタとが形成されたウエハの表面に、上記と同様にしてCyanフィルタの形成とその熱硬化処理を行う。

【0021】そして、上記のようにして形成した各色のカラーフィルタ層の上面に熱硬化性樹脂からなるオーバーコート層を形成し、フォトリソプロセスによってボンディングパット部のオーバーコート層をエッチング除去し、カラーフィルタを有する固体撮像素子を形成する。

【0022】上記カラーフィルタでは、アニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との反応生成物よりなる着色剤を用いる。これによって、カラーレジストにおいて、着色剤の有機溶剤への溶解性が向上し、染料を着色剤として用いることができる。また、上記反応生成物よりなる着色剤を用いることによって、着色剤の分子\* 50

\* 量が増加して耐熱性が向上する。このため、各色素毎のパターン形成の後に行われる熱硬化処理ではパターンの変形が抑えられると共に、その後の工程で色素が溶出することもない。しかも上記着色剤は、染料と染料との反応生成物であるため着色力が維持される。したがって、感光性樹脂に添加する着色剤の量を抑えても、所定の分光特性が得られる。さらに、上記Magenta, Yellow, Cyanの各色素の着色剤は、同系色の染料の反応生成物であるためその色彩を損わず、固体撮像素子はフルカラー画像を得られる。

【0023】また、表1に示した染料の組合せにおいて、Black, Red, Green, Blueの各色素を用いた場合にも、上記と同様のカラーレジスト法によってカラーフィルタを形成することができる。

【0024】尚、上記実施例で示した着色剤となるアニオン基を有する染料とカチオン基を有する染料との組合せは、上記表1の組合せに限るものではない。また、カラーレジストを構成する有機溶剤及び感光性樹脂の各要素とその使用部数も上記表2に限るものではない。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のカラーフィルタにおいては、染料と染料との反応生成物を着色剤に用いることによって、着色剤の有機溶剤への溶解性及び耐熱性が向上する。したがって、着色剤として染料を用いたカラーフィルタをカラーレジスト法にて製造することができる。しかも、着色剤は染料と染料との反応生成物であるため着色力が維持されるので、着色剤の添加量を抑えてカラーフィルタの膜厚を薄くすることができる。また、カラーフィルタは、同系色の染料の反応生成物を着色剤に用いているので、例えば固体撮像素子のフ

7

ルカラー画像を得ることができる。したがって、カラーレジスト法によって、固体撮像素子等の微細パターンの

8

形成が要求されるカラーフィルタを製造することができる。